

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

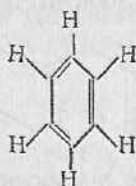
К ароматическому ряду углеводородов относятся соединения, в молекулах которых имеется особая циклическая группировка из шести атомов углерода, такая, как, например, в бензоле.

### 1. ПОНЯТИЕ ОБ АРОМАТИЧНОСТИ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

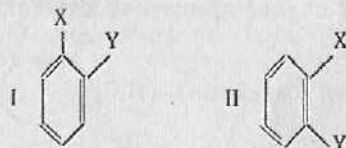
Под ароматичностью понимают способность непредельных соединений легко вступать в реакции замещения, а не присоединения, и устойчивость, например к действию окислителей, температуры и т. п. Это понятие сформировалось в результате изучения свойств соединений ряда бензола, которые, несмотря на формальную ненасыщенность, в отличие от этиленовых углеводородов легко вступают в реакции замещения и устойчивы по отношению к окислителям.

Важнейшим представителем ароматических соединений является бензол  $C_6H_6$ .

Молекула бензола состоит из шести атомов углерода и шести атомов водорода, образующих шестичленный цикл. Молекулу бензола принято изображать следующей формулой:



Однако эта формула не полностью отражает строение бензола. При чередующихся простых и двойных связях изомеры I и II должны быть разными веществами:



Однако установлено, что подобные соединения (их называют *орто*-замещенными) являются одним и тем же веществом.

На основании современных знаний об электронном строении атома углерода и проведенных физико-химических исследований строение молекулы бензола можно представить следующим образом. Шесть атомов углерода, связанных друг с другом  $\sigma$ -связями одинаковой

длины — 1,40 Å, образуют правильный шестиугольник, причем все шесть атомов углерода расположены в одной плоскости. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. В результате сопряжения шести  $p$ -электронов трех двойных связей образуется единое электронное облако, расположенное над и под кольцом (рис. 41), причем  $p$ -электроны не связаны с каким-либо одним атомом углерода и могут перемещаться относительно них в том или ином направлении.

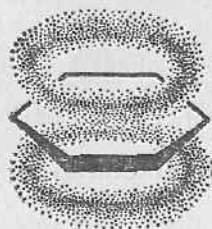
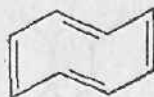


Рис. 41. Распределение электронной плотности в молекуле бензола

Такая симметричность бензольного ядра, обусловленная сопряжением, придает ему особую устойчивость. Энергия образования молекулы бензола, рассчитанная исходя из наличия трех простых С — С-связей, трех двойных и шести связей С — Н, равна  $3 \cdot 81 + 3 \cdot 147 + 6 \cdot 99 = 1278$  ккал/моль. Однако реальная теплота образования бензола равна 1314 ккал/моль. Разница между этими значениями составляет 36 ккал/моль и является энергией сопряжения, или энергией

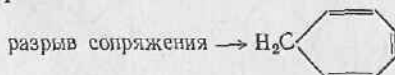
резонанса бензольного ядра. Именно такое количество энергии необходимо затратить, чтобы нарушить сопряжение в бензольном ядре, — этим и объясняется его устойчивость (см. стр. 137).

Необходимым условием сопряжения, как известно, является параллельность орбит  $p$ -электронов, образующих  $\pi$ -связи, в противном случае сопряжение нарушается и система теряет ароматические свойства. Например, молекула циклооктатетраена



не является плоской, поэтому  $p$ -электроны двойных связей не могут находиться в сопряжении и циклооктатетраен не проявляет ароматических свойств, т. е. легко вступает в реакции присоединения, легко окисляется и т. д.

Разумеется, сопряжение в ароматическом цикле не должно иметь разрывов: в противном случае ароматичность также исчезает, например в циклогептатриене:



Еще в 1931 г. Хюккель на основании квантовомеханических расчетов сформулировал правило\*, гласящее, что соединение должно проявлять ароматические свойства, если в его молекуле содержится плоское кольцо с  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронами, где  $n$  может принимать зна-

\* Строго говоря, правило Хюккеля применимо только для моноциклических структур, а для поликонденсированных систем может применяться лишь с определенной натяжкой.

чения 0, 1, 2, 3 и т. д. Согласно этому правилу, системы, содержащие 6, 10, 14  $\pi$ -электронов, являются ароматическими. Примерами таких углеводородов могут служить уже рассматривавшийся бензол ( $n = 1$ ), а также нафталин ( $n = 2$ ) и антрацен ( $n = 3$ ):



нафталин

$$(n = 2; 4 \cdot 2 + 2 = 10)$$



антрацен

$$(n = 3; 4 \cdot 3 + 2 = 14)$$

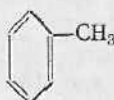
Эти соединения, как и бензол, проявляют ароматические свойства: они легко вступают в реакции замещения, устойчивы к действию окислителей и не вступают в реакции присоединения. В химической литературе для изображения ароматических систем часто используют формулы, в которых  $\pi$ -электронные облака изображают пунктирной линией внутри кольца:



Однако, как правило, удобнее использовать обычную форму изображения с чередующимися двойными и простыми связями, помня при этом об истинном строении ядра.

## 2. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА БЕНЗОЛА

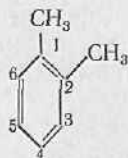
Первый гомолог бензола — метилбензол, или *толуол*,  $C_7H_8$



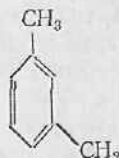
не имеет изомеров положения, как и все другие однозамещенные производные. Второй гомолог  $C_8H_{10}$  может существовать в четырех изомерных формах: этилбензол  $C_6H_5-C_2H_5$  и три диметилбензола, или *ксилола*,  $C_6H_4(CH_3)_2$  (*орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолы, или 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилбензолы):



этилбензол



*о*-ксилол  
(1,2-диметил-  
бензол)



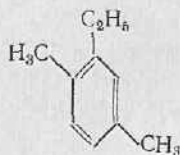
*м*-ксилол  
(1,3-диметил-  
бензол)



*п*-ксилол  
(1,4-диметил-  
бензол)

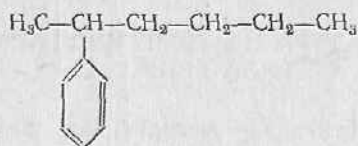
Радикал (остаток) бензола носит название *фенил*, а названия радикалов его гомологов производят от названий соответствующих углеводородов, добавляя к корню окончание *-ил* (толил, ксиллил и т. д.) и обозначая буквами (*о-*, *м-*, *п-*) или цифрами положение боковых цепей. Общее название для всех ароматических радикалов — *арилы* — аналогично названию *алкил* для алифатических радикалов. Радикал  $C_6H_5-CH_2$  называется *бензил*.

Называя более сложные гомологи бензола, как и в номенклатуре алициклических соединений, из возможных порядков нумерации выбирают тот, при котором сумма цифр номеров заместителей будет наименьшей. Например, диметилэтилбензол строения



следует назвать 1,4-диметил-2-этилбензол (сумма цифр равна 7), а не 1,4-диметил-3-этилбензол (сумма цифр равна 8). Более короткие цепи всегда называют в первую очередь.

Названия высших гомологов бензола часто производят не от названия ароматического ядра, а от названия боковой цепи, т. е. рассматривают их как производные парафиновых углеводородов:



2-Фенилгексан

### 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В значительном количестве углеводороды ряда бензола содержатся в некоторых сортах нефтей, откуда их и получают при переработке нефти. Помимо этого, так как ядро бензола энергетически очень «выгодная» система, соединения ароматического ряда образуются при многих процессах. Так, например, при каталитическом и термическом крекинге нефтей, даже не содержащих ароматических соединений, они образуются в заметном количестве вследствие превращений других углеводородов.

При переработке каменного угля в кокс в отгоняющемся каменноугольном дегте содержание соединений ароматического ряда достигает нескольких десятков процентов.

В лабораторной практике и в промышленности для синтеза аренов широко применяется синтез Фриделя—Крафтса (см. гл. IX).

#### 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Низшие члены гомологического ряда бензола представляют собой бесцветные жидкости с характерным запахом. Плотность и показатель преломления у них значительно выше, чем у алканов и алкенов. Температура плавления тоже заметно выше, особенно у конденсированных многоядерных углеводородов (см. табл. 15). Из-за высокого содержания углерода все ароматические соединения горят сильно коптящим пламенем. Октановые числа гомологов бензола в большинстве случаев выше 100. Все ароматические углеводороды нерастворимы в воде и хорошо растворимы в большинстве органических растворителей: многие из них хорошо перегоняются с водяным паром.

Таблица 15

Физические свойства ароматических углеводородов

Углеводород	Брутто-формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Бензол	$C_6H_6$	5	80	1,5017	0,8791
Толуол	$C_6H_5CH_3$	-95	111	1,4968	0,8670
o-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	-25	144	1,5056	0,8802
m-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	1,4959	0,8610
p-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	-48	139	1,4972	0,8642
Нафталин	$C_{10}H_8$	80	218	—	—
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	217	354	—	—
Фенантрин	$C_{14}H_{10}$	101	340	—	—

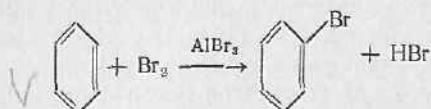
#### 5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Особенности ароматических соединений.** Бензол является первым представителем ароматических углеводородов. Он обладает рядом своеобразных свойств, отличающих его от изученных ранее предельных и непредельных ациклических (жирных) углеводородов. «Ароматический характер» бензола определяется его строением и проявляется в химических свойствах.

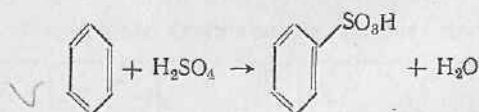
Состав бензола выражается формулой  $C_6H_6$ . Общая формула гомологов ряда бензола  $C_nH_{2n-6}$ . Разность между этой формулой и формулой ряда предельных углеводородов  $C_nH_{2n+2}$  равна  $8H$ . Следовательно, по химическому составу бензол и его гомологи являются непредельными соединениями. Однако непредельный характер бензола не проявляется в типичных реакциях. Мы вправе были бы ожидать, что бензол будет вести себя подобно этилену, дивинилу и другим типичным непредельным углеводородам. Однако оказывается, что он не обесцвечивает бромную воду т. е. в обычных условиях не присоединяет бром. Раствор марганцевокислого калия при взбалтывании с бензолом не обесцвечивается, т. е. бензол устойчив в этих условиях к окислению. Даже при длительном кипячении с раствором  $KMnO_4$  бензол

почти не окисляется. Для бензола в основном характерны реакции замещения, а не присоединения.

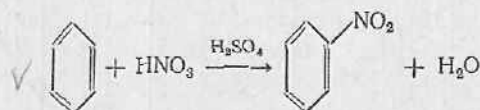
④ Реакции замещения. В присутствии катализаторов ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) хлор и бром не присоединяются к бензолу, но замещают атомы водорода в его молекуле:



Концентрированная серная кислота не вызывает полимеризации бензола, как это происходит в случае алкенов и алкадиенов, а приводит к получению бензолсульфокислоты:

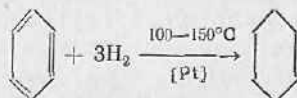


При действии нитрующей смеси (концентрированные  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) происходит нитрование ядра:

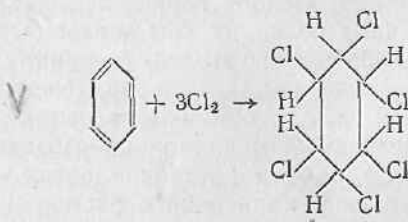


Механизм этих реакций подробно разобран в гл. IX. В следующей главе приведены и другие реакции замещения, в которых бензол и его производные ведут себя как насыщенные соединения.

Реакции присоединения к бензолу. В отдельных редких случаях бензол способен к реакциям присоединения. Гидрирование, т. е. присоединение водорода, происходит при действии водорода в присутствии катализаторов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ). При этом молекула бензола присоединяет три молекулы водорода с образованием циклогексана:



Если раствор хлора или брома в бензоле подвергнуть действию солнечного света или ультрафиолетовых лучей, то происходит быстрое присоединение трех молекул галогена:

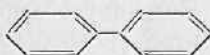


Таким образом, ароматический характер бензола выражается в том, что это соединение, по составу являясь непредельным, в целом ряде химических реакций проявляет себя как предельное соединение; для него характерны химическая устойчивость, трудность реакций присоединения. Только в особых условиях (катализаторы, облучение) бензол ведет себя так, как будто в его молекуле имеются три двойные связи.

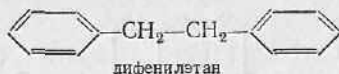
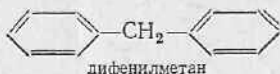
## 6. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ (МНОГОЯДЕРНЫЕ) АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Многоядерные ароматические соединения, т. е. вещества, содержащие несколько бензольных циклов, можно разделить на несколько групп в зависимости от способа соединения бензольных циклов.

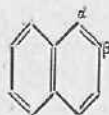
Так, два или более бензольных цикла могут быть непосредственно связаны друг с другом, как, например, в простейшем представителе этой группы — дифениле:



Два или более бензольных цикла, содержащихся в молекуле, могут быть разделены одной (или несколькими) метиленовой группой, как, например, в дифенилметане, дифенилэтане или трифенилметане:



Наконец, два и более бензольных цикла могут быть сконденсированы, т. е. могут иметь два или более общих углеродных атомов, входящих одновременно в состав соседних циклов, как в нафталине:



В случае конденсированных систем действует то же правило Хюккеля (см. стр. 134); если число  $\pi$ -электронов равно  $4n + 2$ , то углеводород будет проявлять ароматические свойства.

**Нафталин.** Главным источником получения нафталина является каменноугольная смола, содержащая до 10% нафталина. При ее фрак-

ционировании нафталин переходит вместе с фенолами во фракцию карболового масла. Фенолы отделяют от нафталина при помощи щелочи, растворяющей фенолы, а нафталин очищают перегонкой в вакууме и возгонкой.

Нафталин можно получить и синтетически. Так, например, он наряду с бензолом образуется из ацетилену при пропускании его через трубки, нагретые до  $650-800^{\circ}\text{C}$ . Однако в связи с высоким содержанием нафталина в каменноугольной смоле и его дешевой синтетические способы получения нафталина практического значения не имеют.

Нафталин в виде своих многочисленных производных широко применяется для изготовления красителей, лекарственных, взрывчатых веществ, инсектицидов и т. д.

Атомы водорода в нафталине легко замещаются на другие электрофильные группы (см. гл. IX), причем в большинстве случаев легче получаются  $\alpha$ -производные. Во многих случаях  $\beta$ -производные могут быть получены лишь обходным путем.

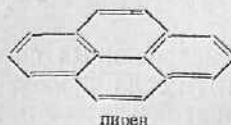
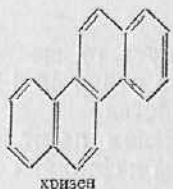
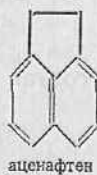
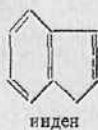
**Антрацен и фенантрен**, имеющие одинаковую молекулярную формулу  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , содержатся в каменноугольной смоле, их выделяют из высококипящей фракции «антраценового масла».

Фенантрен — изомер антрацена ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ). Эти соединения представляют собой конденсированные системы, состоящие из трех шестичленных циклов; причем в фенантрене циклы сочетаются иначе, чем в молекуле антрацена:



Скелет фенантрена лежит в основе многих природных структур: терпенов, алкалоидов, стероидов и др.

**Другие конденсированные системы.** Наряду с нафталином, антраценом и фенантреном в каменноугольном дегте содержится большое число других углеводородов с конденсированными циклами, например:





Некоторые поликонденсированные углеводороды обладают высокой канцерогенностью — способностью вызывать появление злокачественных опухолей (см. стр. 48).

## 7. ИДЕНТИФИКАЦИЯ АРЕНОВ

Если углеводород является непредельным по составу, но не дает типичных реакций присоединения, то с большой степенью вероятности он относится к производным бензола. Иногда для идентификации аренов используют реакцию нитрования смесью азотной и серной кислот.

Для соединений ароматического ряда характерен высокий показатель преломления: 1,49—1,51.

В ИК-спектрах аренов присутствуют полосы поглощения, характерные только для ароматических систем. Эти полосы располагаются в областях  $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям связи С—С кольца. В спектре присутствуют также полосы около  $3030\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связи С—Н ароматического цикла. Другие полосы, особенно в областях  $1650\text{--}2000$ ,  $1225\text{--}950$  и ниже  $900\text{ см}^{-1}$ , могут быть соотнесены с числом и положением заместителей в ядре.

В УФ-области бензол и алкилбензолы имеют две полосы поглощения — одну около  $200\text{ нм}$  и другую около  $260\text{ нм}$ . Полоса при  $200\text{ нм}$  имеет более высокую интенсивность и соответствует  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходам. Вторая полоса при  $250\text{ нм}$  очень характерна для бензольного поглощения и при хорошем разрешении распадается на ряд узких пиков.

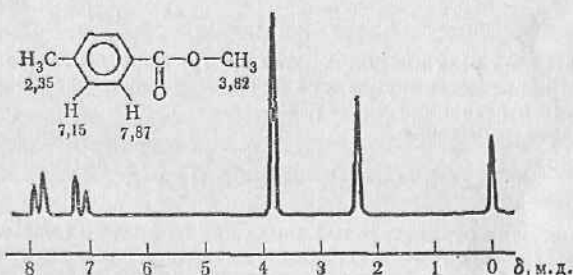


Рис. 42. ПМР спектр метилового эфира *p*-толуиловой кислоты

Ароматические протоны дают сигналы в спектрах ПМР в слабых полях (6,5—8,0 м. д.). Ароматическое ядро оказывает влияние и на соседние протоны алкильных групп, сдвигая их сигналы в слабые поля примерно на 1 м. д. На рис. 42 приведен ПМР-спектр метилового эфира толуиловой кислоты. Синглеты метильных групп  $\text{CH}_3\text{—C}$  и  $\text{CH}_3\text{—O—}$  дают сигналы в области 2,35 и 3,82 м. д. соответственно. Протоны, соседние с  $\text{CH}_3$ -группой и  $\text{—COOCH}_3$ -группой, дают дублеты 7,15 и 7,87 м. д. соответственно. Спин-спиновое расщепление орто-протонов, приводящее к дублету, составляет 5,3 *ц*.